

جامعة شعيب الدكالي  
كلية العلوم

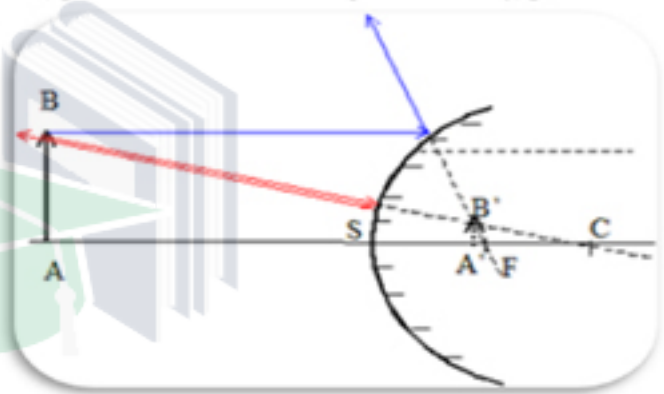
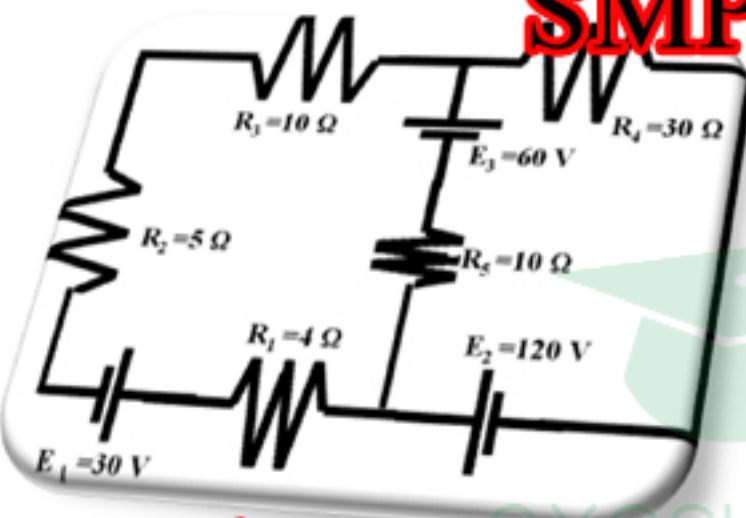


# CORRECTION DES EXAMENS

*électricité, optique, chimie des solutions*

## SMPC2

*langue, analyse, algèbre*



*électricité, optique, chimie des solutions*

*chimie des solutions, langue, analyse, algèbre*

# من إنجاز نادي النجاح

*chimie des solutions, langue, analyse, algèbre*

*électricité, optique, chimie des solutions*



success club

2<sup>ème</sup> EDITION

## 2014/2015



/succes.club

clubnajah.blogspot.com

exosup.com

page facebook



تم بفضل الله الإنتهاء من إعداد هذا المطبوع الذي شارك في إعداده كل من الطلبة :  
عبد الهادي حملي ، عبد العزيز مقطفي ، إيمان أسس ، زكرياء المعيدن ، هشام حباش،  
محمد المالكي .

وتشكراتنا لكل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا التصحيح، الذي نتمنى أن يكون  
وسيلة إيجابية وفعالة في الرفع من مستوى التحصيل العلمي بالجامعة ، وان يجعل منه  
الطالب مرجع للتأكد من الطريقة المتبعة في الإجابة عن الأسئلة أثناء الامتحان .  
ونتوجه بشكر خاص لكل من الأساتذة :  
نورالدين الحوسيف ، محي الدين اباني ، إنعام العلوي العبدلاوي ، حميد نبدي،  
خالد الصريدي ، محمد لغدير.

لأي إستفسار المرجو مراسلتنا عبر:

Facebook : [www.facebook.com/succes.club](http://www.facebook.com/succes.club)

نادي النجاح كلية العلوم الجديدة

e-mail : [clubnajah2013@gmail.com](mailto:clubnajah2013@gmail.com)

أو ولوج الموقع الإلكتروني للنادي

Site web : [www.clubnajah.blogspot.com](http://www.clubnajah.blogspot.com)

Module de chimie générale II  
Epreuve : Chimie des solutions  
(Durée : 1h30)

**EXERCICE I : Réactions acido-basiques**

- 1- On mélange 10 mL de la solution de HCl 0,1 mol/L avec 20 mL de la solution de NaOH 0,25 mol/L. Calculer le pH de ce mélange.
- 2- Calculer le pH d'une solution contenant 10 mL de HCl  $10^{-5}$  mol/L et 990 mL d'eau.
- 3- Soit une solution contenant 30 g d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $60 \text{ g.mol}^{-1}$ ) par litre.
  - a) Calculer le pH de cette solution sachant que le  $\text{pK}_a$  de l'acide acétique est 4,74.
  - b) Quel est le volume d'une solution 1,8 mol/L d'acide sulfurique (acide fort) qu'il faudrait employer pour préparer 1 litre d'une solution aqueuse de cet acide ayant le même pH que la solution d'acide acétique?
- 4- Soit une solution aqueuse d'un acide faible HA de constante d'acidité  $K_a$  et de concentration  $C_a$ . En utilisant les approximations habituelles, exprimer la fraction ionisée  $\alpha$  en fonction de  $K_a$  et  $C_a$ .

**EXERCICE II : Réactions de précipitation**

- 1-Etablir une relation entre la solubilité  $s$  et le produit de solubilité  $K_s$  dans l'eau pure des composés suivants :
  - a)  $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$  ;  $\text{pK}_{s1} = 6,3$ .
  - b)  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  ;  $\text{pK}_{s2} = 32$ .
  - c)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ;  $\text{pK}_{s3} = 31$ .
- 2- Classer les trois produits par ordre de solubilité croissante.
- 3- Déterminer la solubilité de l'iodate d'argent ( $\text{AgIO}_3$ ) de  $\text{pK}_s = 7,5$  dans :
  - a) l'eau pure ;
  - b) une solution d'iodate de potassium ( $\text{KIO}_3$ ) de concentration  $3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ .

**EXERCICE III : Réactions d'oxydo-réduction**

- 1- On considère les ions  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Mn}^{2+}$ .
  - a) Déterminer le nombre d'oxydation du manganèse dans  $\text{MnO}_4^-$  et dans  $\text{Mn}^{2+}$ .
  - b) En déduire parmi ces deux espèces quel est l'oxydant et quel est le réducteur.
- 2- Equilibrer la demi-équation redox correspondant à ce couple.
- 3- Ecrire la relation de Nernst correspondante en fonction du pH.
- 4- On mélange 100 mL d'une solution d'ions  $\text{MnO}_4^-$  de concentration molaire 0,02 mol/L et 150 mL d'une solution contenant 0,001 mol/L d'ions  $\text{Mn}^{2+}$ .
  - a) Calculer les nouvelles concentrations de  $\text{MnO}_4^-$  et de  $\text{Mn}^{2+}$  dans le mélange.
  - b) Calculer la valeur du potentiel à  $\text{pH} = 3$ .

Données à 25°C :  $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ .

On prendra  $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

Exercice I] Réactions acido-Basiques

1

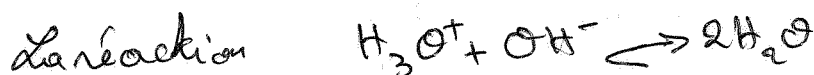
$$n_{HCl} = C_{HCl} \cdot V_{HCl} = 0,1 \times 10 \times 10^{-3} = 10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0,25 \times 40 \times 10^{-3} = 50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

CLUB NAJAH  
UCD, FS, ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

Donc  $n_{NaOH} > n_{HCl} \Rightarrow NaOH$  excès

La solution contient la base forte NaOH  $\Rightarrow pH = 14 + \log C_b$



$$\begin{array}{ccc} 10 \cdot 10^{-4} & 50 \cdot 10^{-4} & \\ 0 & 40 \cdot 10^{-4} & \end{array}$$

$$[OH^-] = \frac{n_b - n_a}{V_a + V} = \frac{n_b - n_a}{V_f} = \frac{50 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}}$$

$$pH = 14 + \log \left( \frac{n_{NaOH}}{V_f} \right) = 14 + \log \left( \frac{40 \cdot 10^{-4}}{30 \cdot 10^{-3}} \right) = \boxed{13,12}$$

2

$$C_a = C_g = \frac{C_i \cdot V_i}{V_f} = \frac{10^{-5} \times 10}{10^3} = 10^{-7}$$

$$\text{Donc } 10^{-8} < C_b < 10^{-6,5}$$

$\Rightarrow$  on résout l'équation de second degré

$$[H_3O^+]^2 - C_a [H_3O^+] - K_e = 0$$

on prend la racine positive

$$[H_3O^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}}{2} = 1,618 \cdot 10^{-7} M$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1,618 \cdot 10^{-7}) = 6,8$$

3

$$\begin{aligned} M(CH_3COOH) &= 60 \text{ g/mol} \\ C(CH_3COOH) &= 30 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow C(\text{mol/l}) = \frac{C(\text{g/l})}{M(\text{g/mol})} = \frac{30}{60}$$

$$C(\text{mol/l}) = 0,5 \text{ mol/l}$$



1) a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  acide faible

$$\text{or } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_a) = \frac{1}{2} (4.75 - \log(0.5)) = 2.52$$

b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acide sulfurique

$$\text{pH} = -\log C = 2.52$$

$$C = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3.10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow V_i = \frac{C_f V_f}{C_i} = \frac{3.10^{-3} \times 1}{1.8} = 1.6.10^{-3} \text{ L} = 1.6 \text{ mL}$$



$$\text{EN} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \approx [\text{A}^-] \text{ (car le milieu acide).}$$

acide faible (faiblement dissocié)  $\Rightarrow C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \approx [\text{HA}]$

$$K_A = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a} \Rightarrow \frac{K_A}{C_a} = \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a} \right)^2$$

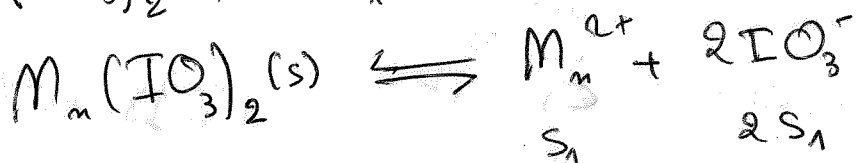
$$\Rightarrow \text{or } [\text{A}^-] = C_a \alpha = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a}$$

$$\Rightarrow \frac{K_A}{C_a} = \alpha^2$$

$$\Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_A}{C_a}}$$

## Exercice II Réactions de précipitation.

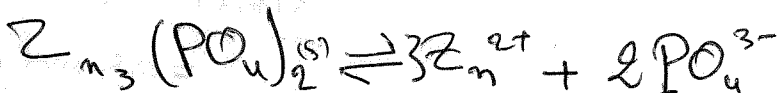
a)  $\text{M}_n(\text{IO}_3)_2$  ;  $\text{p}K_{S_1} = 6.3$



$$K_{S_1} = [\text{M}_n^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = S_1 \cdot (2S_1)^2 = (4S_1)^3 \Rightarrow S_1 = \sqrt[3]{\frac{K_{S_1}}{4}}$$

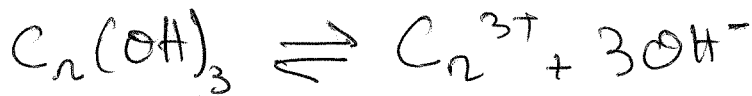
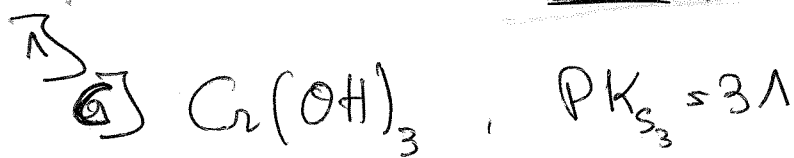
\*CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

b)  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  ;  $\text{p}K_{S_2} = 32$



$$K_{S_2} = [\text{Zn}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S_2)^3 \cdot (2S_2)^2 = 27S_2^3 \cdot 4S_2^2 = 108S_2^5$$

# Suite de Exercice II (EXamen normale 2017/2018)

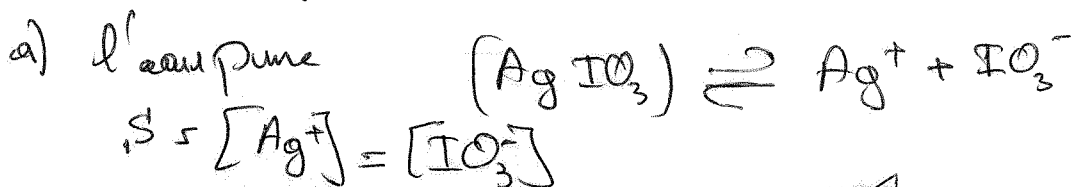
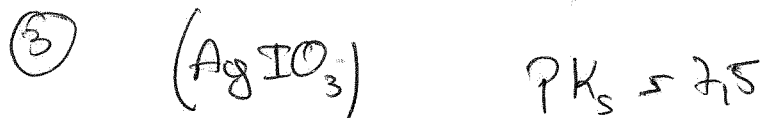
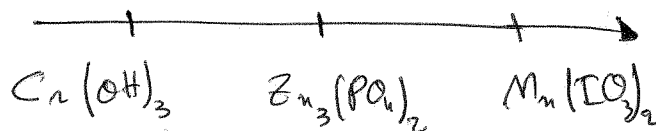


$$K_s = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = (S_3) \cdot (3S_3)^3 = 27S_3^4$$

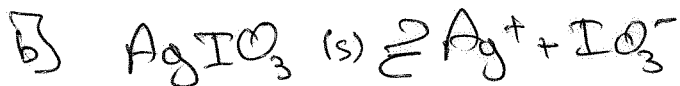
$$S_3 = \sqrt[4]{\frac{K_{S_3}}{27}} = 7,8 \cdot 10^{-2}$$

2)

$$S_3 < S_2 < S_1$$



$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{IO}_3^-] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$



$$S_1 \neq S_1 + 0,35$$

La présence initiale de  $\text{IO}_3^-$  fait diminuer la solubilité d'autre part  
 $0,35 \text{ mol/l}$   $S \gg S'$

C'est donc négligeable devant 0,35  $\Rightarrow K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{IO}_3^-]$

$$= 0,35 \cdot S'$$

$$S' = \frac{K_s}{0,35} = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

+CLUB NAJAH+  
 UCD.FS.ELJADIDA  
 LE PRÉSIDENT

### EX<sub>3</sub> Réactions d'oxydo-réduction.

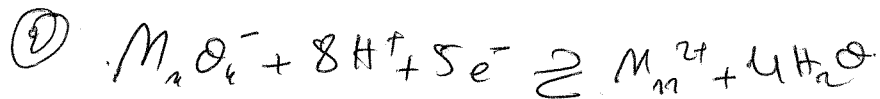
a)  $n.o(Mn^{2+})_5 + II$

Pans  $MnO_4^-$  on a ~~1~~  $n.o(Mn) + 4 n.o(O) = -1$

$$n.o(Mn) + 4(-II) = -1$$

$$n.o(Mn) = +VII$$

b)  $MnO_4^-$  oxydant et  $Mn^{2+}$  Réducteur.



③  $E = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \frac{\text{Réactif}}{\text{Produit}}$

$$\Rightarrow E = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} pH$$

④ a)  $V_T = 250 ml \Rightarrow [MnO_4^-] = \frac{0,02 \cdot 100}{250} = 8 \cdot 10^{-3} M$

$$[Mn^{2+}] = \frac{0,001 \cdot 150}{250} = 6 \cdot 10^{-4} M$$

b)  $E = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0,096 \right) pH$

$$E_{p53} = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log \frac{8}{0,6} - 0,096 \cdot 3 = \boxed{1,23 V}$$

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

(CLUB  
NAJAH)

MODULE DE CHIMIE GÉNÉRALE-II ; ELEMENT RÉACTION CHIMIQUE

Epreuve de RÉACTION CHIMIQUE (Durée : 1h30 min)

**Ex I-** On considère une solution aqueuse d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration  $C_a$  mol/l.

- 1- Donner l'équation chimique de l'équilibre de dissociation.
- 2- Etablir, sans aucune approximation, la relation (1) donnant  $K_a$  en fonction de la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  et de la concentration  $C_a$ ,
- 3- En se basant sur les réactions prépondérantes et en supposant que le milieu est acide établir de nouveau la relation (2) donnant la constante  $K_a$  en fonction de la concentration  $C_a$  et la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,
- 4- Que devient la relation (2), si l'on suppose, en plus, que l'acide est faiblement dissocié. (on établit de nouveau la relation (3)) ; donner l'expression du pH de la solution dans ces conditions,
- 5- Avec ces deux approximations et en justifiant votre réponse, que peut-on dire de la relation  $pK_a - pC_a$ .
- 6- La constante de dissociation  $K_a$  de l'acide, est égale à  $2 \cdot 10^{-5}$ , en justifiant votre réponse, quel est le pH d'une solution aqueuse  $10^{-1}$  M d'acide acétique ?
- 7- Calculer le coefficient de dissociation  $\alpha$ .

**Ex. II-** On considère les solutions suivantes :

A- Solution de  $\text{HCl}$  0.1 mol/l. ; B- Solution de  $\text{NaOH}$  0.25 mol/l ; C- Solution d'ammoniac  $\text{NH}_3$  0.5 mol/l,  $pK_a = 9.25$

- 1- Calculer le pH de chacune des trois solutions en vérifiant, dans chaque cas, la validité des approximations (les **relations donnant le pH peuvent être utilisées sans démonstration**).
- 2- Calculer le volume nécessaire, de la solution B, pour neutraliser 50 ml de la solution A. Donner la réaction mise en jeu et le pH de la solution après la réaction.
- 3- On mélange 10 ml de A avec 20 ml de B. Calculer le pH de ce mélange.
- 4- On prépare une solution en mélangeant deux volumes égaux de A et C. Calculer le pH de la solution obtenue.

**Ex III-** On considère une pile comportant deux compartiments A et B. Les deux électrodes, formant cette pile, sont constituées par les couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  pour le compartiment A et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  pour le compartiment B.

Les espèces en solution  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont initialement à une concentration  $C = 0.1$  mol/l.

- 1- Déterminer le potentiel d'électrode de chacune des électrodes ; en déduire :  
a- la polarité de la pile ; b- la force électromotrice  $E$  de la pile,
- 2- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de fonctionnement de cette pile,
- 3- Calculer la constante d'équilibre  $K$ .
- 4- Que devrait être la valeur maximum du rapport  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  pour que la réaction précédente soit inversée ; la concentration en  $\text{Ag}^+$  restant identique.

Données :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ .

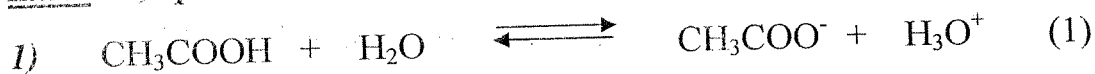
+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT



## SOLUTION EXAMEN

### REACTION CHIMIQUE 2009/2010

Ex. I // 8,5 pts



2)

- Conservation de la matière (CM)

$$C_a = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

- Electroneutralité (EN)

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- La loi d'action de masse relative à la dissociation de l'acide, à l'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

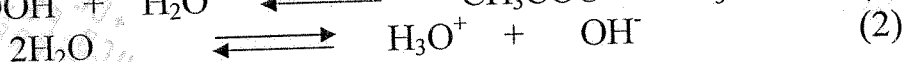
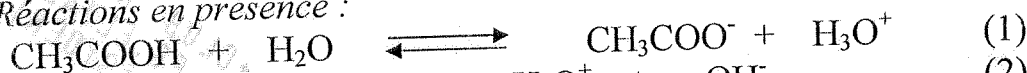
- Produit ionique de l'eau (P.I)

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

On en déduit  $K_a$  en fonction de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  et  $C_a$  :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \left( [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \right)}{C_a - \left( [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \right)} \quad \text{Relation (1)}$$

3) Réactions en présence :



En supposant milieu acide, la réaction 1 serait donc la réaction prépondérante :

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

D'où la relation (2) :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{Relation (2)}$$

4) Si l'acide est très faiblement dissocié.  $\alpha \leq 0.1$ .

$$\text{Soit } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll C_a$$

Dans ce cas, on établit l'équation 3 :  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a}$

+ CLUB NAJAH +  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

Relation 3

D'où

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_a$$

5) L'acide est faiblement dissocié, domaine de AH prédominant. ( $\alpha \leq 0.1$ )

$$[AH] \geq 10 [A^-]$$

Ce qui donne :  $pH \leq pKa - 1$

$$\text{Et comme } pH = \frac{1}{2}pKa - \frac{1}{2}\log Ca$$

On en déduit la relation :  $pKa - pCa \geq 2$

6)

$$pKa - pCa = 4.7 - (-\log 10^{-1}) = 4.7 - 1 = 3.7 > 2$$

$$\begin{aligned} \text{d'où } pH &= \frac{1}{2}pKa - \frac{1}{2}\log Ca \\ &= \frac{1}{2}(4.7) - \frac{1}{2}\log 10^{-1} \\ &= \frac{4.7+1}{2} = \frac{5.7}{2} \end{aligned}$$

$$pH = 2.85$$

Validité

- Milieu acide :  $pH < 6.5$

- acide faiblement dissocié :  $pH < pKa - 1 = 3.7$

7)

$$Ka = \frac{(Ca \alpha)^2}{Ca(1-\alpha)} = \frac{Ca \alpha^2}{1-\alpha} = Ca \alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{Ca}} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}} = 2 \cdot 10^{-4} \approx 0.0141$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{Ca}} =$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{Ca}} = \frac{2 \times 10^{-5}}{10^{-1}} = 0.014$$

$\alpha < 0.1$  ; l'acide est, effectivement, faiblement dissocié.

Ex. II // 7 pts

1)

**- Solution A**

$$C_a > 10^{-6,5}$$

$$\text{D'où } pH = -\log C_a$$

$$pH = -\log 10^{-1}; \quad pH = 1$$

**- Solution B**

$$C_b \geq 10^{-6,5}$$

$$\text{D'où } pH = 14 + \log C_b$$

$$pH = 13,39$$

$$pH \approx \underline{\underline{13,4}}$$

**Solution C**

Calcul de  $pK_b - pC_b$

$$pK_b = 14 - pK_a$$

$$pK_b - pC_b = (14 - 9,25) - (-\log C_b) = 4,75 - (-\log 0,5)$$

$$pK_b - pC_b \approx 4,45 > 2$$

$$\text{d'où } pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_b$$

$$= 7 + \frac{1}{2} (9,25 - 0,3) = 11,47$$

$$pH \approx \underline{\underline{11,5}}$$

Validité

- Milieu basique  $pH \geq 7,5$  ou  $pOH < 6,5$

- La base est faiblement dissociée  $pOH < pK_b - 1$

$$pOH = 14 - 11,5$$

$$= 2,5 < pK_b - 1 = 3,75$$

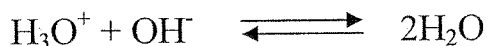
2) Mélange de V ml de la solution NaOH 0,25M et 50 ml de HCl 0,1 M

- Neutralité :  $N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b$

$$\text{D'où } V_b = \frac{0,1 \times 50}{0,25} = 20 \text{ ml}$$

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

- Réaction acide fort - base forte



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

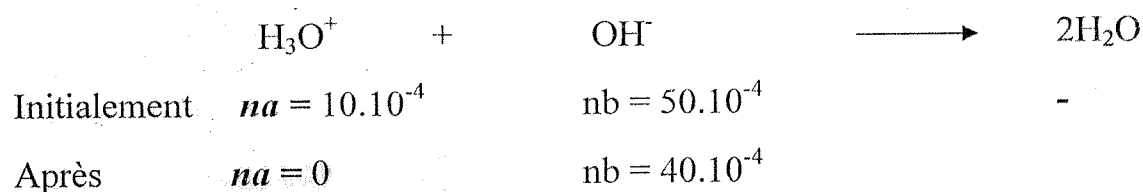
$$\text{pH} = 7$$

3) Mélange 10 ml de HCl 0,1 M et 20 ml de NaOH 0,25M

$$n_a = 10 \cdot 10^{-3} \times 10^{-1} ; n_a = 10 \cdot 10^{-4}$$

$$n_b = 20 \cdot 10^{-3} \times 0,25 ; n_b = 50 \cdot 10^{-4}$$

$$n_b > n_a$$



La solution contient la base forte NaOH

$$\text{pH} = 14 + \log C_b$$

\*CLUB NAJAH\*  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

A. N 
$$\text{pH} = 14 + \log \frac{40 \times 10^{-4}}{30 \times 10^{-3}}$$

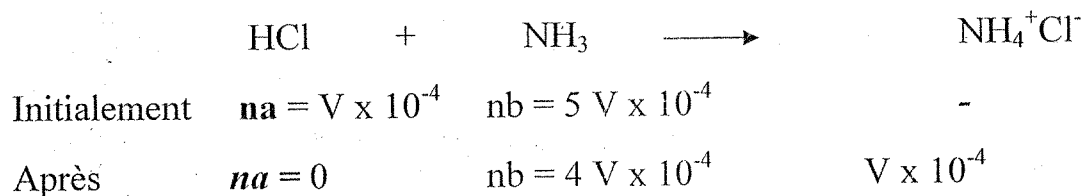
$$\text{pH} = 13,12 \approx 13,1$$

4) Mélange d'un même volume de HCl 0,1 M et  $\text{NH}_3$  0, 5M

$$n_a = 0,1 \times V \times 10^{-3} ; n_a = V \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_b = 0,5 \times V \cdot 10^{-3} ; n_b = 5 V \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_b > n_a$$



La solution contient donc un mélange tampon; le pH est donné par la relation

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{C_b}{C_a}$$

A. N 
$$\text{pH} = 9,25 + \log \frac{4 \times V \times 10^{-4}}{V \times 10^{-4}}$$

$$\text{pH} = 9,25 + \log 4 ; \text{pH} = 9,85$$



Ex. III // 4,5 pts

pile constituée de deux compartiments

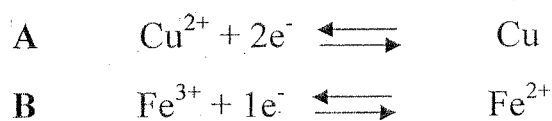
- Compartiment A :  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$   $E^\circ = 0,34\text{V}$
- Compartiment B :  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$   $E^\circ = 0,77\text{V}$

La concentration initiale de toutes les espèces en solutions :  $C = 0,1 \text{ mol/l}$

1)

- Potentiel des électrodes

les demi-équations dans le sens de la réduction :



La relation de Nernst s'écrit

$$E_A = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0.06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\text{A. N} \quad E_A = 0,34 + \frac{0.06}{2} \log 0,1$$

$$E_A = 0,31 \text{ V}$$

$$E_B = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{A. N} \quad E_B = 0,77 + \frac{0.06}{1} \log \frac{0,1}{0,1}$$

$$E_B = 0,77 \text{ V}$$

a) Polarité des électrodes

$$E_B > E_A$$

Cathode (+): B

Anode (-) : A

b) La force électromotrice de la pile E

$$E = E_B (\text{Cathode}) - E_A (\text{Anode})$$

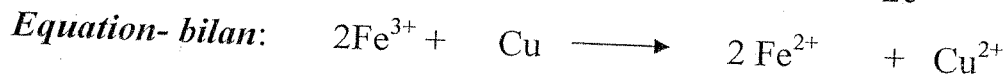
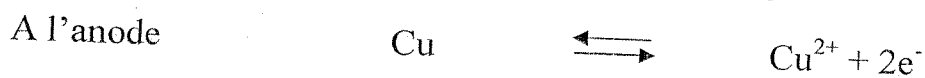
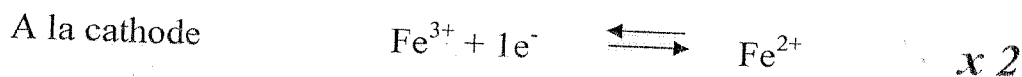
$$\text{A. N} \quad E = 0,77 - 0,31$$

$$E = 0,46 \text{ V}$$

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

## 2) Equation-bilan

Réactions aux électrodes



## 3) La constante d'équilibre K

A l'équilibre :  $E_A = E_B$

D'où  $E^\circ - \frac{0.06}{n} \log K = 0$

$$K = 10^{\frac{2}{0.06}(E_B^\circ - E_A^\circ)} = 10^{\left(\frac{0.77 - 0.34}{0.03}\right)}$$

$$K = 2,15 \cdot 10^{14}$$

## 4) Inversement de la polarité

Pour que la polarité soit inversée il faut que :

$$E_B < E_A$$

Or  $E_A$  ne change pas, puisque la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  reste identique, Donc la condition est la suivante :

$$E_B = 0,77 + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} < 0,31$$

Ce qui donne :  $\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} < \frac{0,31 - 0,77}{0,06}$

$$< -7,67$$

D'où  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} < 2,15 \cdot 10^{-8}$

\*CLUB NAJAH\*  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

### Exercice I : Réactions acido-basiques

Trois solutions ont le même pH :

- La première est une solution d'acide chlorhydrique à  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L.
- La seconde est une solution d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) de  $\text{pK}_a = 4,7$ .
- La troisième est une solution d'acide formique ( $\text{HCO}_2\text{H}$ ) à  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mol/L.

On demande de calculer : (a) La concentration de l'acide acétique.  
(b) Le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$ .

Réponse :

(a) Les trois solutions ont le même pH. La solution d'acide fort fournit la valeur du pH commun aux trois solutions:  $\text{pH} = -\log C_a = 2,7$

L'acide acétique est un acide faible de  $\text{pK}_a = 4,7$ .

$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C) = 2,7 \Rightarrow C = 0,2 \text{ M}$ .

(b) De même dans le cas de l'acide formique:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C) = 2,7 \Rightarrow \text{pK}_a = 2 \text{ pH} + \log C = 5,4 - 1,6 = 3,8$$

### Exercice II : Réactions acido-basiques

a- Calculer le pH d'une solution de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de concentration  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/L en indiquant les approximations faites. On donne  $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$  à  $298^\circ\text{K}$ .

b- Quelle est la concentration d'une solution d'hydroxyde de baryum  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (base forte) dont le  $\text{pH} = 9,3$  ?

Réponse :

(a)  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_a) = 0,5 (9,2 - \log 2 \cdot 10^{-2}) = 5,45$

$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$  soit  $\text{pH} < 6,5$  : C'est vérifié

$[\text{NH}_3] \ll [\text{NH}_4^+]$  soit  $\text{pH} < \text{pK}_a - 1 (5,45 < 9,2 - 1)$  donc c'est vérifié.

(b)  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$

$\text{pH} = 9,3 \Rightarrow \text{pOH} = 4,7$

$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 1,995 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$[\text{Ba}(\text{OH})_2] = [\text{OH}^-] / 2 = 9,976 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

### Exercice III : Réactions de précipitation

Ecrire les équilibres de précipitation des composés suivants et calculer leur  $\text{pK}_s$ , connaissant leur solubilité  $s$ , à  $20^\circ\text{C}$  dans l'eau pure.

Composé	Equilibre de précipitation	$s (\text{mol.L}^{-1})$	$\text{pK}_s$
$\text{AgCl}$	$\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	9,77
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	4,75
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	26

### Exercice IV : Réactions de complexation

1- Ecrire l'équation de la réaction entre un ion  $\text{Fe}^{3+}$  et 6 ions  $\text{CN}^-$ .

Réponse :  $\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

2- Quel est le nom du complexe formé ?

Réponse : ion hexacyanoferrate (III)

3- Donner l'expression de la constante de formation de ce complexe.

Réponse :

$$K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}$$

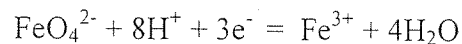
### Exercice V : Réactions d'oxydo-réduction

- 1- Déterminer le nombre d'oxydation du fer dans  $\text{FeO}_4^{2-}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Parmi ces deux espèces quel est l'oxydant et quel est le réducteur ?

n.o.(Fe) dans $\text{FeO}_4^{2-}$	n.o.(Fe) dans $\text{Fe}^{3+}$	Oxydant	Réducteur
+VI	+III	$\text{FeO}_4^{2-}$	$\text{Fe}^{3+}$

- 2- Equilibrer la demi-équation redox correspondant au couple ( $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ ).

Réponse :



- 3- Donner l'expression de la relation de Nernst du couple ( $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ ) en fonction du pH à 25°C. On prendra à 25°C :

$$\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$$

Réponse :

$$E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{FeO}_4^{2-}][\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{FeO}_4^{2-}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - \frac{0,06}{3} \log [\text{H}^+]^8$$

$$E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}}^0 - 0,02 \log \frac{[\text{FeO}_4^{2-}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - 0,16 \text{ pH}$$

- 4- Calculer la valeur du potentiel aux pHs suivants sachant que  $[\text{FeO}_4^{2-}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1\text{M}$ .  
 $E^\circ (\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}) = 2,2\text{V/ENH}$ .

Expression de Nernst pour  $[\text{FeO}_4^{2-}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1\text{M}$  :  $E = 2,2 - 0,16 \text{ pH}$

pH	1	5	10
E	2,04	1,4	0,6



correction d'examen  
chimie des solutions  
10/13/2014 Rattrapage

**Exercice I : Réactions acido-basiques**

Le pH d'une solution aqueuse d'acide phénylacétique  $C_6H_5CH_2COOH$  à 17,8 g/L est égal à 2,6. Sa masse molaire est 136 g/mol.

- (a) Calculer la concentration exprimée en molarité.
- (b) Déterminer le coefficient de dissociation de cet acide.
- (c) En déduire le pKa de cet acide et le pourcentage d'acide dissocié.

Réponse :

(a) Soit  $C_A$  la concentration en molarité de la solution HA :

$$C_A = \frac{C(g/L)}{M} = \frac{17,8}{136} = 0,131 \text{ mol/L}$$

(b) Le pH de la solution étant égal à 2,6 ( $[H_3O^+] = 10^{-2,6} > 10^{-6,5}$ )

Les ions  $H_3O^+$  présents en solution proviennent essentiellement de la dissociation de l'acide phénylacétique. Par conséquent,  $[A^-] \approx [H_3O^+] \approx 10^{-2,6} \approx 2,512 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Soit  $\alpha$ , le coefficient de dissociation de l'acide :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_A} = \frac{2,512 \cdot 10^{-3}}{0,131} = 1,92 \cdot 10^{-2}$$

(c)  $\alpha$  correspond au coefficient de dissociation d'un acide faible car  $\alpha < 0,115$  ; par conséquent le pH peut être calculé à partir de la formule s'appliquant aux acides faibles :

$$pH = 1/2 (pK_a - \log C_A) \quad \Leftrightarrow \quad pK_a = 2 pH + \log C_A = 2 \times 2,6 + \log (0,131) \approx 4,3$$

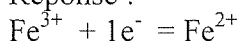
Le pourcentage d'ionisation est:

$$100 * \alpha = 100 * \frac{[A^-]}{C_A} = 1,92\%$$

### Exercice II : Réactions d'oxydo-réduction

- 1- On plonge une électrode de platine dans une solution acide contenant 0,1 mol.L<sup>-1</sup> en sulfate de fer (II) (FeSO<sub>4</sub>) et 0,02 mol.L<sup>-1</sup> en chlorure de fer(III) (FeCl<sub>3</sub>), constituant la demi-pile n°1.
- Ecrire la demi-équation du couple d'oxydo-réduction Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> mis en jeu dans cette demi-pile.
  - Donner l'expression littérale du potentiel de cette électrode et calculer son potentiel.

Réponse :



$$E_1 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_1 = 0,77 + 0,06 \log \frac{0,02}{0,1} = 0,73\text{V}$$

- 2- On plonge une électrode de platine dans une solution acide contenant 0,001 mol.L<sup>-1</sup> en dichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) et 0,1 mol.L<sup>-1</sup> en chlorure de chrome (CrCl<sub>3</sub>), constituant ainsi la demi-pile n°2. Le pH de la solution est fixé à 1.
- Ecrire la demi-équation du couple d'oxydo-réduction Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup> mis en jeu dans cette demi-pile.
  - Donner l'expression littérale du potentiel de cette électrode et calculer son potentiel.

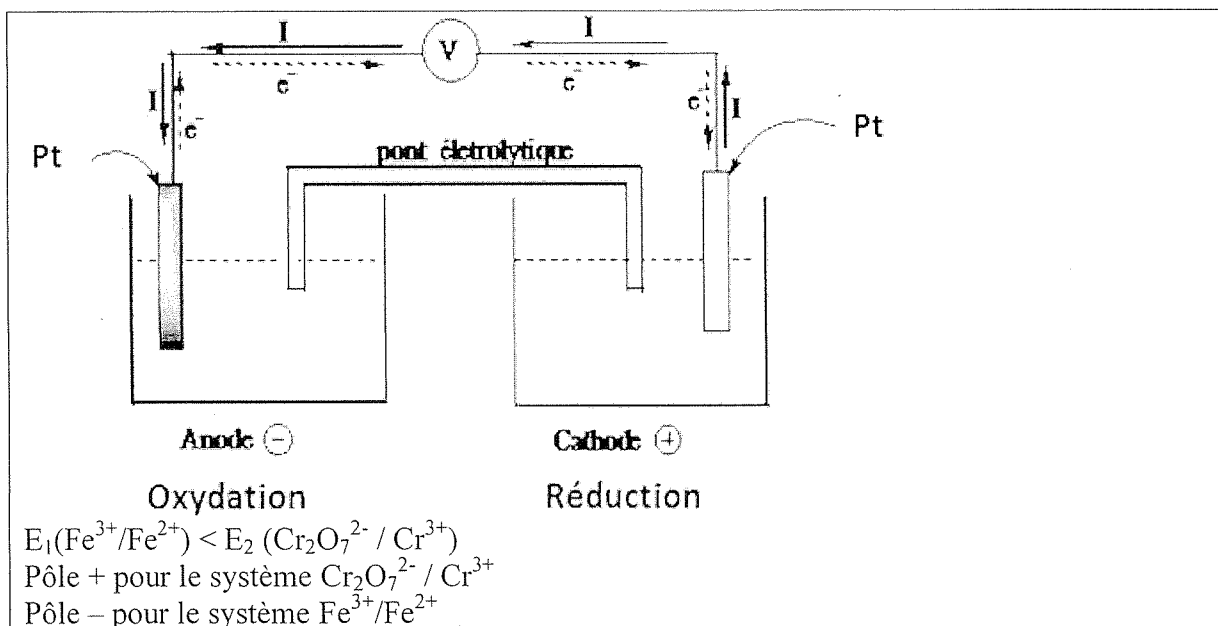
Réponse : Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> + 14H<sup>+</sup> + 6 e<sup>-</sup> = 2Cr<sup>3+</sup> + 7 H<sub>2</sub>O

$$E_2 = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E_2 = 1,33 + 0,01 \log \frac{10^{-3} \cdot 10^{-21}}{10^{-2}} = 1,18\text{V}$$

- 3- On constitue une pile électrochimique en reliant la demi-pile n°1 à la demi-pile n°2.
- Faire un schéma de cette pile, en indiquant en particulier les polarités des électrodes, leur nature (anode ou cathode), la réaction qui se déroule à la surface de chaque électrode, et en précisant le sens de circulation des électrons et du courant (justifier votre réponse).

Réponse :



4- Calculer la force électromotrice de cette pile.

Réponse :  $E_{\text{cell}} = E_2 - E_1 = 1,18 - 0,73 = 0,45 \text{ V}$

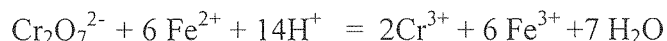
5- Etude de l'évolution du système.

- Ecrire l'équation de la réaction de la transformation qui se produit quand la pile débite.

Réponse :

Au pôle + :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Au pôle - :  $(\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^-) \times 6$



- Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction en fonction des potentiels standards et la calculer numériquement.

Réponse :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{H}^+]^{14}}$$

A l'équilibre  $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ$

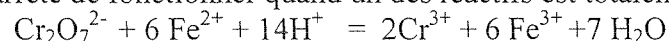
$$E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad 1,33 - 0,77 = 0,56 = \frac{8,31 \cdot 298}{96500 \cdot 6} \ln K$$

$$\ln K = 130,9 \Rightarrow K = 7,3 \cdot 10^{56}$$

- Calculer les concentrations en réactifs quand la pile s'arrête de fonctionner.

Réponse :

La pile s'arrête de fonctionner quand un des réactifs est totalement consommé.



Initial    0,001M    0,1M    0,1M    0,02M

Final      0M    0,094M    0,102M    0,026M

**Données à 25°C :**  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$  par rapport à

ENH. On prendra  $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$